

(11) Patent Kokai [laid-open] Publication Number: Tokkai 2000-313785
(P2000-313785A)

(12) PATENT KOKAI PUBLICATION (A)

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(21) Patent Application Number: Tokugan Hei 11 [1999]-122872

(22) Patent Application Date: Heisei 11, April 28 (1999.4.28)

(43) Patent Kokai Publication Date: Heisei12, November 14 (2000.11.14)

(51) Int. Cl. ⁷	ID Codes	FI	Theme Codes (Reference)
C 08 L 33/04		C 08 L 33/04	4J002
C 08 K 3/22		C 08 K 3/22	
C 08 L 43/02		C 08 L 43/02	

Number of Claims : 2 (Total 8 pages [in Japanese original])
Examination Request: Not Requested

F Terms (Reference) 4J002 BC011 BC071 BC081 BC09I
BE041 BF051 BG041 BG051
BG061 BG071 BJ001 CD191
DE146 GL00 GN00 GQ00

(71) Assignee 000004628
Nihon Shokubai Kabushiki Kaisha [Japanese Company or corporation]
1-1, 4-chome, Koraihashi, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka-fu

(72) Inventor
Yuei YAMA▲ZAKI▼
c/o Nihon Shokubai, 5-8, Nishi Goryo-cho, Suita-shi, Osaka-fu

(72) Inventor
Tadanori TSUJINO
Same as the above

(74) Agent

Yasuo YASUTOMI, patent agent (includes one other),

[Amendments: There are no amendments attached to this patent. Translator's note]

[Note: All names, addresses, company names, and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified with numeral prefix or general form of plurality suffix. Translator's note]

(54) [TITLE OF THE INVENTION]

RESIN COMPOSITIN FOR FLAME RETARDING MOLDING MATERIAL

[Nonensei seikeizai yo jushi soseibutsu]

(57) [ABSTRACT]

[SUBJECTS]

It offers resin composition for flame retarding molding material that has sufficient flame retarding property and workability.

[MEANS OF SOLUTION]

Resin composition for flame retarding molding material consists of radical polymerizable resin that includes ester (meth)acrylate phosphate, and aluminium hydroxide; and it is the resin composition for flame retarding molding material of which content of phosphorus atoms in said radical polymerizable resin is 0.7 ~ 10 weight % based on total amount of radical polymerizable resin, and said ester (meth)acrylate phosphate consists of at the least 1 type selected from the group consisting monoester (meth)acrylate phosphate, diester (meth)acrylate phosphate, and trimester (meth)acrylate phosphate, and mole ratio (M1) of said monoester (meth)acrylate phosphate, mole ratio (M2) of said diester (meth)acrylate phosphate, and mole ratio (M3) of said trimester (meth)acrylate phosphate satisfy the relationship as shown below.

$$1.5 \leq [(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3] \leq 3$$

(however, it is $(M1) + (M2) + (M3) = 1$)

[CLAIMS]

[CLAIM ITEM 1]

A resin composition for flame retarding molding material comprising radical polymerizable resin that includes ester (meth)acrylate phosphate, and aluminium hydroxide, and the resin composition for flame retarding molding material is characterized by the fact that content of phosphorus atoms in said radical polymerizable resin is 0.7 ~ 10 weight % based on total amount of radical polymerizable resin, and said ester (meth)acrylate phosphate is of at the least one type selected from a group that consists of monoester (meth)acrylate phosphate, diester (meth)acrylate phosphate, and trimer (meth)acrylate phosphate, and mole ratio (M1) of said monoester (meth)acrylate phosphate, mole ratio (M2) of said diester (meth)acrylate phosphate, and mole ratio (M3) of said trimer (meth)acrylate phosphate satisfy the relationship shown below.

$$1.5 \leq [(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3] \leq 3$$

(however, it is $(M1) + (M2) + (M3) = 1$)

[CLAIM ITEM 2]

Mold goods is characterized by the fact that is formed by molding the resin composition for flame retarding molding material described in the claim item 1.

[DETAILED EXPLANATION OF THIS INVENTION]

[0001]

(TECHNICAL FIELDS OF THIS INVENTION)

This invention relates to the resin composition for flame retarding molding material that can be suitably used as molding materials for vehicle and mechanical parts, building material, container, electronic and electrical parts, OA machinery and equipment, precision machines, film, sheet, or pipe and the like.

[0002]

[PRIOR ART]

The radical polymerizable oligomers such as unsaturated polyester, epoxy (meth)acrylate, urethane (meth)acrylate, or polyester (meth)acrylate and the like are capable of providing various excellent physical properties after curing when it is used to form radical curing-type resin composition, and they have been utilized in the fields of mold goods in recent years. The mold goods given by curing resin composition that includes these radical polymerizable oligomers substantially show property that is easy to burn as organic substance, and for instance, when is used in the field of building material, it is necessary to provide necessary flame retarding property in order to satisfy fire prevention codes [regulations] and the like.

[0003]

As technology of providing flame retarding property to mold goods, use of aluminium hydroxide has been known. This is based on the action that hydrated aluminium hydroxide discharges water of crystallization during combustion to absorb quantity of heat. However, in order to provide sufficient flame retarding property to mold goods by simply compounding aluminium hydroxide in resin composition, it requires a very large amount of aluminium hydroxide to be compounded to present various problems of workability or physical properties of mold goods and the like as resin composition.

[0004]

And therefore, joint use of aluminium hydroxide and ester phosphate that is a flame retardant in the resin composition for molding material has been proposed. The ester phosphate as a flame retardant is of generally esterified phosphoric acid compound such as phosphoric acid anhydride or phosphorous oxychloride and the like and alcohol. This ester phosphate forms a cover film of phosphorus oxide on the surface through thermal decomposition state during combustion, and this cover film's action to block oxygen allows display of flame retarding property on the mold goods. And therefore, mold goods by resin composition for molding material of compounded aluminium hydroxide and ester phosphate can be considered capable of effectively showing flame retarding property of the mold goods by synergistic actions of the action that absorbs quantity of heat during combustion and the action that blocks oxygen on the surface of mold goods.

[0005]

However, such ester phosphate is simply added to the resin composition in general, and the ester phosphate bleeds on the surface of mold goods either during molding or with time to present concern over not able to attain a uniform flame retarding property as a mold goods, and furthermore, it may tend to reduce the physical properties of mold goods such as heat resistance, water resistance, or electrical characteristics and the like of mold goods in some cases. In addition, when aluminium hydroxide and certain type of ester phosphate are compounded in resin composition at the same time, it presents a problem that the resin composition shows significant rise in viscosity due to the interaction of these to significantly ill-affect the workability during molding causing difficulty in preparing mold goods for various applications. And therefore, resin composition for flame retarding molding material prepared by compounding aluminium hydroxide and ester phosphate to provide sufficient flame retarding property to the mold goods, and at the same time, no decline occurs on the various properties requires on the mold goods such as heat resistance, water resistance, or electrical characteristics and the like and furthermore, shows sufficient workability has been desired.

[0006]

[SUBJECTS SOLVED BY THIS INVENTION]

Based on above-described current circumstance, this invention's purpose is to offer resin composition for flame retarding molding material showing sufficient flame retarding property and workability.

[0007]

[MEANS USED TO SOLVE THE SUBJECTS]

This invention is the resin composition for flame retarding molding material comprising radical polymerizable resin that includes ester (meth)acrylate phosphate, and aluminium hydroxide; and content of phosphorus atoms in above-described polymerization resin is 0.7 ~ 10 weight % based on total rate of radical polymerizable resin, and above-described ester (meth)acrylate phosphate is of at the least 1 type selected from a group of monoester (meth)acrylate phosphate, diester (meth)acrylate phosphate, and trimester (meth)acrylate phosphate, and mole ratio (M1) of above-described monoester (meth)acrylate phosphate, and mole ratio (M2) of above-described diester (meth)acrylate phosphate, and mole ratio (M3) of above-described trimester (meth)acrylate phosphate in this invention's resin composition for flame retarding molding material satisfy the relationship of $1.5 \leq [(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3] \leq 3$, (however, it is $(M1) + (M2) + (M3) = 1$).

[0008]

This invention also relates to the mold goods prepared by molding above-described resin composition for flame retarding molding material. This invention is explained in details below.

[0009]

This invention's resin composition for flame retarding molding material consists of radical polymerizable resin and aluminium hydroxide. Above-described radical polymerizable resin is the component that cures through a radical reaction in this invention's resin composition for flame retarding molding material. Above-described radical polymerizable resin includes ester (meth)acrylate phosphate. Above-described radical polymerizable resin includes phosphorus atoms. Content of phosphorus atoms in above-described radical polymerizable resin is 0.7 ~ 10 weight % based on total amount of radical polymerizable resin. When it happens to be under 0.7 weight %, it is not possible to provide a sufficient flame retarding property to the mold goods, and when it happens to exceed 10 weight %, cost for the resin composition becomes high. It is preferable when it is 1.5 ~ 10 weight %.

[0010]

Furthermore, (meth)acrylate shows acrylate or methacrylate, and (meth)acryloyl shows acryloyl or methacryloyl in this specification.

[0011]

The ester (meth)acrylate phosphate in this invention forms a cover film of phosphorus oxide on a surface through stages of heat decomposition during combustion of the mold goods, and through this cover film, it works to block oxygen to provide flame retarding property to the mold goods, and as it is taken into the resin framework through polymerization reaction at the time of curing of resin composition, it presents less concern over bleed on the surface of mold goods to enable to provide uniform flame retarding property to the mold goods, and furthermore, that action can be made to display on the mold goods in a manner of elapse of time. Above-described ester (meth)acrylate phosphate is composed of at the least one type selected from a group of monoester (meth)acrylate phosphate, diester (meth)acrylate phosphate and trimer (meth)acrylate phosphate.

[0012]

No particular limitations are placed on above-described monoester (meth)acrylate phosphate, above-described diester (meth)acrylate phosphate, and above-described triester (meth)acrylate phosphate as long as each being monomer having 1, 2, and 3 ester phosphate bonding as well as (meth)acryloyl group. For instance, followings may be mentioned. These may be used as alone or joint use of two or more types.

[0013]

As above-described monoester (meth)acrylate phosphate, for instance, mono(2-(meth)acryloyloxy ethyl)acid phosphate, mono(2-(meth)acryloyloxy propyl)acid phosphate, mono(3-(meth)acryloyloxy propyl)acid phosphate, mono(3-(meth)acryloyl-2-hydroxyloxy propyl)acid phosphate, mono(2-(meth)acryloyloxy ethyl)methyl acid phosphate, or mono(2-(meth)acryloyloxy ethyl)ethyl acid phosphate and the like may be mentioned.

[0014]

As above-described diester (meth)acrylate phosphate, for instance, di(2-(meth)acryloyloxy ethyl)acid phosphate, di(2-(meth)acryloyloxy propyl)acid phosphate, di(3-(meth)acryloyloxy propyl)acid phosphate, di(3-(meth)acryloyl-2-hydroxyloxy propyl)acid phosphate, or (3-(meth)acryloyloxy propyl)(2-(meth)acryloyloxy ethyl)acid phosphate and the like may be mentioned.

[0015]

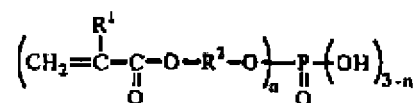
As above-described trimer (meth)acrylate phosphate, for instance, tri(2-(meth)acryloyloxy ethyl)phosphate, tri(2-(meth)acryloyloxy propyl)phosphate, tri(3-(meth)acryloyloxy propyl)phosphate, tri(3-(meth)acryloyl-2-hydroxyloxy propyl)phosphate, di(3-(meth)acryloyl-2-hydroxyl propyl)(2-(meth)acryloyloxy ethyl)phosphate, or (3-(meth)acryloyl-2-hydroxyl oxy propyl)di(2-(meth)acryloyloxy ethyl)phosphate and the like may be mentioned.

[0016]

In addition, compounds having monoester, diester, and triester structure within the same molecules may be used. Among these, the ones shown with a formula below presents less concern over forming of flammable substance during combustion of the mold goods, and content of phosphorus atom in the radical polymerizable resin is appropriate and correct are preferable.

[0017]

[Chemical formula 1]



[0018]

(In the formula, R¹ shows hydrogen atom or methyl group. R² shows divalent hydrocarbon chain with 1 ~ 10 number of carbon atoms and/or -CH₂CH(OH)CH₂- chain. n shows 1 ~ 3 integers.)

[0019]

The relationship of mole ratio (M1) of above-described monoester (meth)acrylate phosphate, mole ratio (M2) of above-described diester (meth)acrylate phosphate, and mole ratio (M3) of above-described triester (meth)acrylate phosphate satisfies $1.5 \leq [(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3] \leq 3$ (however, it is $(M1) + (M2) + (M3) = 1$). When above-described value is under 1.5, compounding ratio of monoester (meth)acrylate phosphate increases, and as it shows a strong interaction of monoester (meth)acrylate phosphate and aluminium hydroxide, viscosity of the resin composition rises too much to deteriorate workability during molding. It is more preferable when it is $1.6 \leq [(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3] \leq 3.0$, and particularly preferable when it is $1.7 \leq [(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3] \leq 3.0$; and when high level of flame retarding property on the mold goods is required, and when compounding rate of aluminium hydroxide become very large, it is preferable when it is $1.8 \leq [(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3] \leq 3.0$.

[0020]

According to above-described ester (meth)acrylate phosphate, by reducing the ratio of presence of above-described monoester (meth)acrylate phosphate, interaction of ester (meth)acrylate phosphate and aluminium hydroxide becomes moderate and viscosity of the resin becomes appropriate, and workability during molding of resin composition becomes excellent. Furthermore, in above-described ester (meth)acrylate phosphate, it is M1 + M2 + M3 is 1.

[0021]

According to the publication of Tokkai Sho 51 [1976]-125182, curable resin composition that includes resin composition comprising epoxy acrylate and reactive monomer, and ketone resin, and acid phosphate compound having 1 or more unsaturated-basic acid ester group in molecules is described; however, this curable resin composition is supposed for paint or ink suited in covering a metal surface as its main application, it does not disclose joint use of aluminium hydroxide at fairly large amount in order to provide flame retarding property. In addition, in the acid phosphate compound having 1 or more unsaturated-basic acid ester group that is used. No disclosure on reducing the ratio of monoester to fairly small level, and when fairly large amount of aluminium hydroxide to compounded in order to provide sufficient flame retarding property as a mold goods, due to interaction of monoester and aluminium hydroxide, viscosity of the resin composition rises significantly to ill-affect workability. Because this invention's resin composition for flame retarding molding material includes content of phosphorus atoms in the radical polymerizable resin at the rate necessary to set the mold goods with sufficient flame retarding property; and it can provide sufficient flame retarding property to the mold goods in combination with aluminium hydroxide.. In addition, in the ester (meth)acrylate phosphate, as it includes fairly low ratio of monoester (meth)acrylate phosphate, interaction with aluminium hydroxide becomes appropriate and viscosity of the resin composition becomes just right, and resin composition for flame retarding material shows excellent workability during molding.

[0022]

In general, ester (meth)acrylate phosphate can be made available easily with esterification of phosphoric acid compounds such as phosphoric acid anhydride, phosphorus oxy chloride by using hydroxy alkyl (meth)acrylate, or glycidyl (meth)acrylate and the like, and thus given phosphoric acid compound is mono-substituted, bi-substituted, or tri-substituted to give a mixture. And therefore, as ester (meth)acrylate phosphate, by adjusting the ratio of presence of monoester (meth)acrylate phosphate, diester (meth)acrylate phosphate, and trimester (meth)acrylate phosphate as described above to provide sufficient flame retarding property to the mold goods, and resin composition shows excellent workability during molding.

[0023]

According to the radical polymerizable resin of this invention, regarding other radical polymerizable compounds besides ester (meth)acrylate phosphate, although no particular limitations are placed as long as it has radical polymerizable group in molecules and can polymerize and react with ester (meth)acrylate phosphate; and in order to provide mold goods with sufficient basic performance, it is preferable when it consists of mixture of radical polymerizable oligomer and radical polymerizable monomer.

[0024]

Although no particular limitations are placed on above-described radical polymerizable oligomer, the ones having two or more radical polymerizable groups in molecules and number mean molecular weight (Mn) is 500 or more are regarded as preferable. When radical polymerizable group within molecules happens to be 1, or number mean molecular weight (Mn) happens to be under 500, it presents a concern over degradation on the basic performance of the mold goods such as strength and the like. It is more preferable when number mean molecular weight (Mn) is 8000 or lower from the standpoint that viscosity of the resin composition becomes appropriate and resin composition shows excellent workability during molding. The ones having 2 or more radical polymerizable groups in molecules and at the same time, show 500 or more number mean molecular weight (Mn) are not particularly limited, and for instance, unsaturated polyester, epoxy (meth)acrylate, urethane (meth)acrylate, or polyester (meth)acrylate and the like may be mentioned, and these may be used either alone or joint use of two or more types.

[0025]

As above-described radical polymerizable monomer, no particular limitations are placed as long as it is the monomer capable of polymerization reaction with radical polymerizable oligomer or ester (meth)acrylate phosphate, and for instance, styrene, α -methyl styrene, vinyl toluene, diallyl phthalate, N-vinyl pyrrolidone, diethylene glycol divinyl ether, methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, methoxy ethylene glycol (meth)acrylate, 2-phenoxy ethyl (meth)acrylate, dicyclo pentenyl oxy ethyl (meth)acrylate, ethylene glycol di(meth)acrylate, propylene glycol di(meth)acrylate, 1,6-hexane diol di(meth)acrylate, or trimethylol propane tri(meth)acrylate may be mentioned. These may be used either alone or with combination of two types or more.

[0026]

Although no particular limitations are placed on the ratio of presence between above-described radical polymerizable oligomer and above-described radical polymerizable monomer, it is preferable when it is $2/8 \sim 9/1$. When radical polymerizable oligomer happens to be more than $9/1$, viscosity of the resin composition becomes high and workability declines, and at the same time, curing property declines, and when radical polymerizable oligomer happens to be less than $2/8$, it presents a concern over decline in basic performance of the mold goods such as strength. It is further preferable when it is $4/6 \sim 8/2$.

[0027]

Although no particular limitations are placed on the ratio of presence when above-described radical polymerizable resin includes above-described other radical polymerizable compound with above-described ester (meth)acrylate phosphate, it is preferable when above described ester (meth)acrylate phosphate is 5 ~ 80 weight % based on total amount of above-described radical polymerizable resin, and above-described other radically polymerizable compound is 20 ~ 95 weight %. When ester (meth)acrylate phosphate happens to be under 5 weight %, or when other radical polymerizable compound happens to exceed 95 weight %, it presents a concern over decline in flame retarding property of the mold goods, and when ester (meth)acrylate phosphate happens to exceed 80 weight %, and other radical polymerizable compound happens to be under 20 weight %, it presents a concern over decline in basic performance such as strength of the mold goods. It is more preferable when above-described ester (meth)acrylate phosphate is 10 ~ 60 weight %, and above-described other radical polymerizable compound is 40 ~ 90 weight %.

[0028]

The aluminium hydroxide of this invention has an action to absorb quantity of heat during combustion of mold goods, and it provides flame retarding property to the mold goods along with ester (meth)acrylate phosphate in synergistic manner. Regarding the content of above-described aluminium hydroxide, it is preferable when it is 100 ~ 300 parts by weight based on 100 parts by weight of above-described radical polymerizable resin. When it happens to be under 100 parts by weight, it presents a concern over that it may not possible to provide sufficient flame retarding property, and when it happens to exceed 300 parts by weight, it presents a concern over decline in basic performance of the mold goods such as flexibility and the like.

[0029]

To this invention's resin composition for flame retarding molding material, inorganic fillers and enforcement fibers other than aluminium hydroxide may be compounded in order to improve basic performance of the mold goods such as strength. Although no particular limitations are placed on above-described inorganic fillers, for instance, calcium carbonate, barium sulfate, alumina, metal powder, kaolin clay, talc, milled fiber, silica, diatomaceous earth, crystalline silica, fused silica, or glass powder and the like may be mentioned. These may be used either alone or with joint use of two or more types. No particular limitations are placed on above-described enforcement fibers, and for instance, inorganic fibers such as glass fibers, or carbon fibers and the like, and organic fibers such as vinylon, phenol, Teflon, aramid, or polyester may be mentioned. These may be used either alone or with joint use of two types or more. No particular limitations are placed on the shape of above-described enforcement fiber shapes, and for instance, cloth; mat forms such as chopped strands mat, performable mat, continuance strand mat, surfacing mat; chopped form; roving-form [transliteration], or nonwoven form and the may be mentioned.

[0030]

It is all right to compound flame retardant in this invention's resin composition for flame retarding molding material in order to further improve flame retarding property of the mold goods, No particular limitations are placed on above-described flat retardants, and for instance, the ones that are generally used for the resin composition for flame retarding molding material may be used. They may be used either alone or with a joint use of two types or more. Among these, flame retardant that does not have halogen atoms in above-described molecules is favorable as it does not generate dioxin during combustion of the mold goods so not to initiate environmental contamination. No particular limitations are placed on the flame retardant not having halogen atoms in molecules, and for instance, ester phosphate such as triphenyl phosphate, cresyl diphenyl phosphate, or resorcin diphenyl phosphate and the like; amino compounds such as melamine, or benzoguanidine and the like; phosphorus. amino complex compound such as melamine phosphate, or guanidine phosphate and the like; boric acid compound such as zinc borate, or aluminium borate and the like may be mentioned.

[0031]

It is all right to compound other resins or molding material additives and the like to this invention's resin composition for flame retarding molding material in order to improve dispersibility of resin composition or molding property, and basic performance of mold goods and the like. It is preferable when curing agent is added to this invention's resin composition for flame retarding molding material in order to increase the curing speed during molding and improve manufacturing efficiency. In addition, it is all right to add curing accelerators to adjust the curing property also. Regarding above-described curing agent and above-described curing accelerator, they may be added to the resin composition for flame retarding material beforehand, or may be added when curing, and it is preferable when timing of such addition is set by giving consideration over the pot life of resin composition.

[0032]

No particular limitations are placed on above-described curing agents, and for instance, organic peroxide such as benzoyl peroxide, t-butylperoxy benzoate, methyl ethyl ketone peroxide, dicumyl peroxide, t-butyl hydroperoxide, or cumene hydroperoxide and the like; and azo compound may be mentioned. These may be used either alone or with joint use of two types or more. Although no particular limitations are placed on the rate of addition of above-described curing agent, it is preferable when it is 0.05 ~ 10 weight % based on 100 parts by weight resin composition for flame retarding material. When it happens to be less than 0.05 weight%, it presents a concern over slow curing speed of the resin composition to show inferior manufacturing efficiency, and when it happens to exceed 10 weight %, it presents a concern over too fast curing speed of the resin composition to show inferior workability.

[0033]

The ester (meth)acrylate phosphate in this invention's resin composition for flame retarding molding material does not bleed to the surface of mold goods either during molding or with time, and it can provide a uniform flame retarding property to the mold goods. In addition, this invention's resin composition for flame retarding mold molding material of which aluminium hydroxide discharges water of crystallization during combustion of the mold goods to show an action to absorb quantity of heat, and at the same time, ester (meth)acrylate phosphate forms phosphorus oxide cover film on the surface of resin during heat decomposition stage to act to block oxygen. Above all, as interaction of aluminium hydroxide and ester phosphate being appropriate level, viscosity of the resin composition becomes suitable, and workability during molding becomes excellent. And therefore, this invention's resin composition for flame retarding molding material effectively utilizes action by aluminium hydroxide and ester (meth)acrylate phosphate effectively to provide sufficient flame retarding property to the mold goods, and in addition, workability during molding becomes excellent.

[0034]

This invention's resin composition for flame retarding molding material may be suitable used as materials for molding goods of applications that require flame retarding property such as vehicle, mechanical parts, building material, container, electro/electrical parts, OA machinery and equipment, precision machinery, film, sheet, or pipe and the like.

[0035]

This invention's mold goods is prepared by molding this invention's resin composition for flame retarding molding material. Above-described molding may be carried out by curing the resin composition based on ordinary molding method and molding conditions. Above-described mold goods show sufficient flame retarding property, and above all, as resin composition for flame retarding molding material shows excellent workability during molding, molding becomes easy and can be used for various applications. Above-described mold goods is also one of this invention.

[0036]

[EXAMPLES]

This invention is explained below in further detail with examples, but this invention should not be limited with these examples.

[0037]

ADJUSTMENT EXAMPLE

A four-mouth flask equipped with a thermometer, stirrer, gas blowing inlet, and reflux cooling tube was used, and 370 parts by weight Araldide GY-250 [transliteration] (brand name, bisphenol type epoxy compound showing 185 mean epoxy equivalence made by Ciba Speciality Chemicals Co.), 172 parts by weight methacrylic acid, 0.10 parts by weight hydroquinone, and 2.3 parts trimethyl amine were placed in this. Then, this mixture was reacted for 6.5 hours at 115°C while stirring in air gas to give epoxy methacrylate showing 4.5 mg KOH/g acid value and 940 number mean molecular weight (Mn). 232 parts by weight styrene, 48 parts by weight mono(2-methacryloyloxy ethyl) and 124 parts by weight di(2-methacryloxy ethyl)acid phosphate were further compounded with this to give radical polymerization resin (1). Content of phosphorus atoms of thus given radical polymerizable resin is shown in the Table 1.

[0038]

ADJUSTMENT EXAMPLE 2

Epoxy methacrylate was prepared in the same manner as explained in the example 1. 232 parts by weight styrene, and 380 parts by weight di(2-methacryloyloxy ethyl)(3-methacryloyl-2-hydroxyloxypropyl)phosphate were further compounded with this to give radical polymerizable resin (2). Content of phosphorus atoms of thus given radical polymerizable resin is shown in the Table 1.

[0039]

ADJUSTMENT EXAMPLE 3

In a reactor that is same as that of adjustment example 1, 370 parts by weight Araldide GY-250 [transliteration] (brand name), 90 parts by weight Hikar CTBM1300 x 8 [transliteration] (brand name, carboxyl group containing acrylonitrile butadiene, made by B.F. Goodridge), 168 parts by weight methacrylic acid, 0.10 parts by weight hydroquinone, and 2.3 parts by weight trimethyl amine were placed in this. Then, this mixture was reacted for 7.5 hours at 115°C while stirring in air gas flow to give epoxy methacrylate showing 6.0 mg KOH/g acid value, 1560 number mean molecular weight (Mn). 269 parts by weight, 56 parts by weight mono(2-methacryloyloxy ethyl)acid phosphate, and 143 parts by weight di(2-methacryloyloxy ethyl)acid phosphate were further compounded with this to give radical polymerizable resin (3). Content of phosphorus atoms of thus given radical polymerizable resin is shown in the Table 1.

[0040]

COMPARATIVE ADJUSTMENT EXAMPLE 1

Epoxy methacrylate was prepared in the same manner as explained in the adjustment example 1. 232 parts by weight styrene, 112 parts by weight mono(2-methacryloyloxy ethyl)acid phosphate, and 17 parts by weight di(2-methacryloyloxy ethyl)acid phosphate were further compounded with this to give comparative radical polymerizable resin (1). Content of phosphorus atoms of thus given comparative radical polymerizable resin is shown in the Table 2.

[0041]

COMPARATIVE ADJUSTMENT EXAMLE 2

Epoxy methacrylate was prepared in the manner as explained in the adjustment example 1. 232 parts by weight styrene, 8.2 parts by weight mono(2-methacryloyloxy ethyl)acid phosphate, and 20.8 parts by weight di(2-methacryloyloxy ethyl)acid phosphate were further compounded with this to give comparative radical polymerizable resin (2). Content of phosphorus atoms of thus given comparative radical polymerizable resin is shown in the Table 2.

[0042]

EXAMPLE

To 100 parts by weight each radical polymerizable resin (1) ~ (3) given by the adjustment examples 1 ~ 3, 150 parts by weight Haijilite H-321 [transliteration] (brand name made by Showa Denko K.K.) as aluminium hydroxide was stirred uniformly to give resin composition for flame retarding molding material (1) ~ (3). Compounding rate of radical polymerizable resin and aluminium hydroxide in thus given resin composition for flame retarding molding material, and value of ester (meth)acrylate phosphate $[(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3]$ are shown in the Table 1. To 250 parts by weight of each resin composition for flame retarding molding material (1) ~ (3), 1.0 part by weight Perbutyl Z (brand name, made by Nihon Yushi K.K.) as a curing agent to give resin composition for flame retarding molding material to which curing agent is added (1) ~ (3). Then, each resin composition for flame retarding mold material with added curing agent was poured in a glass sheet case with 3 mm spacer and they were cured for 30 minutes at 100°C in hot air circulation type drying oven, and they were further cured for 30 minutes at 175°C. After curing they were cooled to room temperature, and glass sheets were removed to give mold goods (1) ~ (3). Resin composition for flame retarding material and mold goods thus given were evaluated by the methods shown below. Results are shown in the Table 1.

[0043]

EVALUATION METHODS

(1) Viscosity of resin composition

The given resin composition for flame retarding material was measured for viscosity (mPa.s) at thermostatic 30°C by using BROOKFIELD viscometer (HELIPATH SPINDLE model).

(2) Flame retarding property of mold goods

Given mold goods was cut to 70 mm length, 6.5 ± 0.5 mm width in a tablet form to be used as specimen. Evaluation method of flame retarding property was conducted with oxygen index in accordance with JIS K 7201 (1995) [combustion test method of polymer material by oxygen index method]. Oxygen index is the index that shows flame retarding property, and under prescribed test conditions, numeral value of minimum oxygen concentration shown with volume % of mixed gas required for material to maintain combustion, and larger the numeral value may be, self-extinguishing property becomes high, and can be stated to show a high flame retarding property.

[0044]

[Table 1]

		Examples		
		Resin composition for flame retarding molding material		
		(1)	(2)	(3)
Content of phosphorus atoms in radical polymerizable resin (weight %)		2.0	2.2	2.0
Compounding of resin composition for flame retarding molding material (parts by weight)	Radical polymerizable resin	100	100	100
	Aluminium hydroxide	150	150	150
[(M1) x 1 + (M2) x 2 + (M3) x 3]		1.63	3.00	1.62
Viscosity of resin composition for flame retarding molding material (mPa.s)		8500	7000	8800
Oxygen index of flame retarding property of mold goods		Mold goods		
		(1)	(2)	(3)
		45	45	47

[0045]

COMPARATIVE EXAMPLE

Comparative radical polymerizable resins (1) and (2) given by the comparative adjustment example 1 and 2 were each used to prepare resin compositions for comparative molding material with added curing agent in the same manner as explained in the example 1. In addition, to the radical polymerizable resin (1) given by the adjustment example 1 without addition of aluminium hydroxide is regarded as resin composition for comparative molding material (3), and to 100 parts by weight resin composition for comparative molding material (3), Perbutyl Z [transliteration] (brand name) 1.0 parts by weight was added, and it was mixed uniformly to give resin composition for comparative molding material with added curing agent (3). Compounding rate of radical polymerizable resin and aluminium hydroxide in thus given Resin composition for comparative molding material, and values of ester (meth)acrylate phosphate [(M1) x 1 + (M2) x 2 + (M3) x 3] are shown in the Table 2. Then, comparative mold goods (1) ~ (3) were prepared in the same manner as explained in the example to evaluate resin composition for comparative molding material and comparative mold goods. Results are shown in the Table 2.

[0046]

[Table 2]

		Comparative example		
		Resin composition for comparative molding material		
		(1)	(2)	(3)
Content of phosphorus atoms in comparative radical polymerizable resin (weight %)		2.0	0.4	2.0
Compounding of resin composition for comparative molding material (parts by weight)	Comparative radical polymerizable resin	100	100	100
	Aluminium hydroxide	150	150	0
[(M1) x 1 + (M2) x 2 + (M3) x 3]		1.09	1.62	1.63
Viscosity of resin composition for comparative flame retarding molding material (mPa.s)		24800	7000	-
Oxygen index of flame retarding property on comparative mold goods		Comparative mold goods		
		(1)	(2)	(3)
		44	32	30

[0047]

As it is clear from the Table 1, the resin compositions for flame retarding molding material (1) ~ (3) in the example show appropriate viscosity and sufficient workability during molding. On the one hand, as it is clear from the Table 2, resin composition for comparative molding material in the comparative example show value of 1.1 [(M1) x 1 + (M2) x 2 + (M3) x 3] to indicate significantly high viscosity to show inferior workability during molding.

Regarding (2), as content of phosphorus atoms in comparative radical polymerizable resin is as low as 0.4 weight %, oxygen index show low value to indicate poor flame retarding property. According to resin composition for comparative molding material (3), as no synergistic action of aluminium hydroxide and ester phosphate is seen, oxygen index remains low value to indicate poor flame retarding property.

[0048]

[EFFECTS OF THIS INVENTION]

According to this invention's resin composition for flame retarding molding material is constituted as described above to show sufficient flame retarding property and above all, shows appropriate viscosity showing excellent workability during molding. This invention's mold goods have sufficient flame retarding property, and above all, as molding easy, it may be used for various applications.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-313785

(P2000-313785A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 33/04		C 0 8 L 33/04	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
C 0 8 L 43/02		C 0 8 L 43/02	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-122872	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年4月28日 (1999. 4. 28)	(72) 発明者	山▲崎▼ 勇英 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	辻野 恭範 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性成形材料用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 充分な難燃性及び作業性を有する難燃性成形材料用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 リン酸エステル (メタ) アクリレートを含むラジカル重合性樹脂、及び、水酸化アルミニウムを含んでなる難燃性成形材料用樹脂組成物であって、該ラジカル重合性樹脂におけるリン原子の含有量は、ラジカル重合性樹脂全量に対して、0. 7～10重量%であり、該リン酸エステル (メタ) アクリレートは、リン酸モノエステル (メタ) アクリレート、リン酸ジエステル (メタ) アクリレート、及び、リン酸トリエステル (メタ) アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種からなるものであり、該リン酸モノエステル (メタ) アクリレートのモル比 (M1)、該リン酸ジエステル (メタ) アクリレートのモル比 (M2)、及び、該リン酸トリエステル (メタ) アクリレートのモル比 (M3) は、

$$1. 5 \leq [(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3] \leq 3$$

(ただし、(M1) + (M2) + (M3) = 1 であ

る。) の関係を満たすものである難燃性成形材料用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リン酸エステル（メタ）アクリレートを含むラジカル重合性樹脂、及び、水酸化アルミニウムを含んでなる難燃性成形材料用樹脂組成物であって、該ラジカル重合性樹脂におけるリン原子の含有量は、ラジカル重合性樹脂全量に対して、0.7～10重量%であり、該リン酸エステル（メタ）アクリレートは、リン酸モノエステル（メタ）アクリレート、リン酸ジエステル（メタ）アクリレート、及び、リン酸トリエステル（メタ）アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種からなるものであり、該リン酸モノエステル（メタ）アクリレートのモル比（M1）、該リン酸ジエステル（メタ）アクリレートのモル比（M2）、及び、該リン酸トリエステル（メタ）アクリレートのモル比（M3）は、

$$1.5 \leq [(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3] \leq 3$$

（ただし、 $(M1) + (M2) + (M3) = 1$ である。）の関係を満たすものであることを特徴とする難燃性成形材料用樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の難燃性成形材料用樹脂組成物を成形してなることを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、車両・機械部品、建材、コンテナ、電子・電気部品、OA機器、精密機械、フィルム、シート、パイプ等の成形品の材料として好適に用いられる難燃性成形材料用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】不飽和ポリエステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等のラジカル重合性オリゴマーは、これを用いてラジカル硬化型樹脂組成物としたときに、硬化後に各種の優れた物性を付与できることから、近年では、成形品の分野において活用されるようになってきた。これらのラジカル重合性オリゴマーを含む樹脂組成物を硬化させて得られる成形品は、本質的に有機物としての燃えやすい性質を有しているので、例えば、建材等の分野に用いる場合には、防火基準等を満たすに必要な難燃性を付与しなければならない。

【0003】成形品に難燃性を付与する技術として、水酸化アルミニウムを用いることが知られている。これは、水和している水酸化アルミニウムが燃焼時に結晶水を放出して熱量を吸収する作用に起因するものである。しかしながら、樹脂組成物に水酸化アルミニウムを配合するだけで成形品に十分な難燃性を付与するためには、非常に大量の水酸化アルミニウムを配合する必要がある、樹脂組成物として、作業性や、成形品の物性等において様々な問題があった。

【0004】そこで、成形材料用樹脂組成物に水酸化アルミニウムと難燃剤であるリン酸エステルとを併用する技術が提案されている。難燃剤としてのリン酸エステルは、無水リン酸やオキシ塩化リン等のリン酸化合物とアルコール類をエステル化したものが一般的である。このリン酸エステルは、燃焼時に熱分解段階によって表面に酸化リンの被膜を形成させ、その被膜による酸素を遮蔽する作用等により成形品に難燃性を発現させることができるものである。従って、水酸化アルミニウムとリン酸エステルとを配合した成形材料用樹脂組成物による成形品は、燃焼時に熱量を吸収する作用と成形品表面における酸素を遮蔽する作用との相乗的な作用により効果的に成形品の難燃性を高めることができると考えられる。

【0005】しかしながら、一般に、このようなリン酸エステルは樹脂組成物に単に添加しているだけなので、成形時や経時的に、成形品表面にリン酸エステルがブリードして、成形品として均一な難燃性が得られないおそれがあり、更にまた、耐熱性や耐水性、電気特性等の成形品の物性が低下する場合がある。また、水酸化アルミニウムとある種のリン酸エステルとを同時に樹脂組成物に配合すると、これら両者の相互作用で樹脂組成物が著しい粘度上昇をおこし、成形時の作業性が著しく劣ることとなり、各種の用途における成形品の作製が困難となる問題もあった。そこで、水酸化アルミニウムとリン酸エステルとを配合して、成形品に十分な難燃性を付与するとともに、耐熱性や耐水性、電気特性等の成形品に求められる諸物性が低下せず、さらに十分な作業性を有する難燃性成形材料用樹脂組成物が求められていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の現状に鑑み、十分な難燃性及び作業性を有する難燃性成形材料用樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、リン酸エステル（メタ）アクリレートを含むラジカル重合性樹脂、及び、水酸化アルミニウムを含んでなる難燃性成形材料用樹脂組成物であって、上記ラジカル重合性樹脂におけるリン原子の含有量は、ラジカル重合性樹脂全量に対して、0.7～10重量%であり、上記リン酸エステル（メタ）アクリレートは、リン酸モノエステル（メタ）アクリレート、リン酸ジエステル（メタ）アクリレート、及び、リン酸トリエステル（メタ）アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種からなるものであり、上記リン酸モノエステル（メタ）アクリレートのモル比（M1）、上記リン酸ジエステル（メタ）アクリレートのモル比（M2）、及び、上記リン酸トリエステル（メタ）アクリレートのモル比（M3）は、

$$1.5 \leq [(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3] \leq 3$$

(ただし、(M1) + (M2) + (M3) = 1である。)の関係を満たすものである難燃性成形材料用樹脂組成物である。

【0008】本発明はまた、上記難燃性成形材料用樹脂組成物を成形してなる成形品でもある。以下に本発明を詳述する。

【0009】本発明の難燃性成形材料用樹脂組成物は、ラジカル重合性樹脂、及び、水酸化アルミニウムを含んでなる。上記ラジカル重合性樹脂は、本発明の難燃性成形材料用樹脂組成物においてラジカル重合反応により硬化する成分である。上記ラジカル重合性樹脂は、リン酸エステル(メタ)アクリレートを含む。上記ラジカル重合性樹脂は、リン原子を含む。上記ラジカル重合性樹脂におけるリン原子の含有量は、ラジカル重合性樹脂全量に対して、0.7~10重量%である。0.7重量%未満であると、成形品に十分な難燃性を付与することができず、10重量%を超えると、樹脂組成物のコストが高くなる。より好ましくは、1.5~10重量%である。

【0010】なお、本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はメタアクリレートを表し、(メタ)アクリロイルとは、アクリロイル又はメタアクリロイルを表す。

【0011】本発明におけるリン酸エステル(メタ)アクリレートは、成形品の燃焼時に熱分解段階によって表面に酸化リンの被膜を形成させ、その被膜による酸素を遮蔽する作用等により成形品に難燃性を付与するものであって、樹脂組成物の硬化時における重合反応により樹脂骨格に取り込まれるものであることから、成形品の表面にブリードするおそれが少なく、成形品に均一な難燃性を付与することができ、また、その作用を成形品において経時的に発揮することができる。上記リン酸エステル(メタ)アクリレートは、リン酸モノエステル(メタ)アクリレート、リン酸ジエステル(メタ)アクリレート、及び、リン酸トリエステル(メタ)アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種からなるものである。

【0012】上記リン酸モノエステル(メタ)アクリレート、上記リン酸ジエステル(メタ)アクリレート、及び、上記リン酸トリエステル(メタ)アクリレートとしては、それぞれ、1個、2個及び3個のリン酸エステル結合並びに(メタ)アクリロイル基を有する単量体であれば特に限定されないが、例えば、以下のもの等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0013】上記リン酸モノエステル(メタ)アクリレートとしては、例えば、モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)アシッドホスフェート、モノ(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)

アシッドホスフェート、モノ(3-(メタ)アクリロイル-2-ヒドロキシロキシプロピル)アシッドホスフェート、モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)メチルアシッドホスフェート、モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)エチルアシッドホスフェート等が挙げられる。

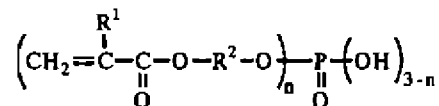
【0014】上記リン酸ジエステル(メタ)アクリレートとしては、例えば、ジ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジ(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)アシッドホスフェート、ジ(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)アシッドホスフェート、ジ(3-(メタ)アクリロイル-2-ヒドロキシロキシプロピル)アシッドホスフェート、(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート等が挙げられる。

【0015】上記リン酸トリエステル(メタ)アクリレートとしては、例えば、トリ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、トリ(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)ホスフェート、トリ(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)ホスフェート、トリ(3-(メタ)アクリロイル-2-ヒドロキシロキシプロピル)ホスフェート、ジ(3-(メタ)アクリロイル-2-ヒドロキシロキシプロピル)(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、(3-(メタ)アクリロイル-2-ヒドロキシロキシプロピル)ジ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ホスフェート等が挙げられる。

【0016】また、モノエステル、ジエステル、トリエステルの構造を同一分子内に有する化合物も使用することができる。これらの中でも、成形品の燃焼時に可燃性物質を生じるおそれが少なく、ラジカル重合性樹脂におけるリン原子の含有量が適切となることから、下記一般式；

【0017】

【化1】



【0018】(式中、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。R²は、炭素数1~10の2価の炭化水素鎖及び/又は-CH₂-CH(OH)-CH₂-鎖を表す。nは、1~3の整数を表す。)で表されるものが好ましい。

【0019】上記リン酸モノエステル(メタ)アクリレートのモル比(M1)、上記リン酸ジエステル(メタ)アクリレートのモル比(M2)、及び、上記リン酸トリエステル(メタ)アクリレートのモル比(M3)は、 $1.5 \leq [(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3] \leq 3$

(ただし、 $(M1) + (M2) + (M3) = 1$ である。)の関係を満たすものである。上記値が、1.5未満であると、リン酸モノエステル(メタ)アクリレートとの配合割合が多くなり、リン酸モノエステル(メタ)アクリレートと水酸化アルミニウムとの相互作用が強いことから、樹脂組成物の粘度が上昇しすぎて成形時における作業性が劣ることとなる。より好ましくは、

$$1.6 \leq [(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3] \leq 3.0$$

であり、特に好ましくは、

$$1.7 \leq [(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3] \leq 3.0$$

であり、さらに、高レベルの難燃性が成形品に求められ、水酸化アルミニウムの配合量が非常に多くなる場合には、

$$1.8 \leq [(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3] \leq 3.0$$

が好ましい。

【0020】このように、上記リン酸エステル(メタ)アクリレートにおいて、上記リン酸モノエステル(メタ)アクリレートとの存在割合を少なくすることにより、リン酸エステル(メタ)アクリレートと水酸化アルミニウムとの相互作用が適度となることから、樹脂組成物の粘度が適切となり、樹脂組成物が成形時における作業性に優れたものとなる。なお、上記リン酸エステル(メタ)アクリレートにおいて、 $M1 + M2 + M3$ は、1である。

【0021】特開昭51-125182号公報には、エポキシアクリレートと反応性単量体とからなる樹脂組成物とケトン樹脂と分子中に不飽和一塩基酸エステル基を1ヶ以上有するアシッドホスフェート化合物とを含む硬化性樹脂組成物が記載されているが、この硬化性樹脂組成物は、主な用途として、金属表面を被覆するのに適した塗料又はインキ用を想定したものである。難燃性を付与するために比較的多量の水酸化アルミニウムを併用することは開示されていない。また、適用される不飽和一塩基酸エステル基を1ヶ以上有するアシッドホスフェート化合物において、モノエステルの比率を比較的小なくすることも開示されておらず、成形品として十分な難燃性を付与するために水酸化アルミニウムを比較的多量に配合すると、モノエステルと水酸化アルミニウムとの相互作用により、樹脂組成物の粘度が著しく高くなり、作業性が低くなってしまうおそれがある。本発明の難燃性成形材料用樹脂組成物は、ラジカル重合性樹脂におけるリン原子の含有量が成形品を十分な難燃性とするに必要な量であることから、水酸化アルミニウムとの組み合わせにより、成形品に十分な難燃性を付与することができる。また、リン酸エステル(メタ)アクリレートにおいて、リン酸モノエステル(メタ)アクリレートが比較的低い割合で含有しているため、水酸化アルミニウ

ムとの相互作用が適度なものであることから、樹脂組成物の粘度が適切となり、難燃性成形材料用樹脂組成物が成形時の作業性に優れたものとなる。

【0022】通常、リン酸エステル(メタ)アクリレートは、無水リン酸、オキシ塩化リン等のリン酸化合物をヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等でエステル化して、リン酸化合物を、それぞれ、一置換、二置換、及び、三置換したもの等の混合物として、容易に入手することができる。そこで、リン酸エステル(メタ)アクリレートとして、リン酸モノエステル(メタ)アクリレート、リン酸ジエステル(メタ)アクリレート、及び、リン酸トリエステル(メタ)アクリレートの存在割合を上記したように適切にすることにより、成形品に十分な難燃性を付与することができ、樹脂組成物が成形時の作業性に優れたものとなる。

【0023】本発明におけるラジカル重合性樹脂において、リン酸エステル(メタ)アクリレート以外のその他のラジカル重合性化合物としては、分子内にラジカル重合性基を有し、リン酸エステル(メタ)アクリレートと重合反応し得るものからなるものであれば特に限定されないが、成形品が十分な基本性能を有するものとするために、ラジカル重合性オリゴマーとラジカル重合性単量体との混合物からなるものであることが好ましい。

【0024】上記ラジカル重合性オリゴマーとしては特に限定されないが、分子内にラジカル重合性基を2個以上有するとともに、数平均分子量(M_n)が500以上であるものが好ましい。分子内のラジカル重合性基が1個であるか、又は、数平均分子量(M_n)が500未満であると、成形品が強度等の基本性能に劣るおそれがある。樹脂組成物の粘度が適切となり、樹脂組成物が成形時の作業性に優れたものとなることから、より好ましくは、数平均分子量(M_n)が8000以下である。分子内にラジカル重合性基を2個以上有するとともに、数平均分子量(M_n)が500以上であるものとしては特に限定されず、例えば、不飽和ポリエステル、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0025】上記ラジカル重合性単量体としては、ラジカル重合性オリゴマーやリン酸エステル(メタ)アクリレート中のものと重合反応し得る単量体であれば特に限定されず、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、N-ビニルピロリドン、ジエチレングリコールジビニルエーテル、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペ

ンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0026】上記ラジカル重合性オリゴマーと上記ラジカル重合性単量体との存在割合としては特に限定されないが、2/8～9/1であることが好ましい。9/1よりもラジカル重合性オリゴマーが多い割合であると、樹脂組成物の粘度が高くなり作業性が低下するとともに、硬化性が低下し、2/8よりもラジカル重合性オリゴマーが少ない割合であると、成形品の強度等の基本性能が低下するおそれがある。より好ましくは、4/6～8/2である。

【0027】上記ラジカル重合性樹脂が上記その他のラジカル重合性化合物を含有する場合における上記リン酸エステル（メタ）アクリレートと上記その他のラジカル重合性化合物との存在割合としては特に限定されないが、上記ラジカル重合性樹脂全量に対して、上記リン酸エステル（メタ）アクリレートが5～80重量%であり、上記その他のラジカル重合性化合物が20～95重量%であることが好ましい。リン酸エステル（メタ）アクリレートが5重量%未満であったり、その他のラジカル重合性化合物が95重量%を超えたりすると、成形品の難燃性が低下するおそれがあり、リン酸エステル（メタ）アクリレートが80重量%を超えたり、その他のラジカル重合性化合物が20重量%未満であったりすると、成形品の強度等の基本性能が低下するおそれがある。より好ましくは、上記リン酸エステル（メタ）アクリレートが10～60重量%であり、上記その他のラジカル重合性化合物が40～90重量%である。

【0028】本発明における水酸化アルミニウムは、成形品の燃焼時に熱量を吸収する作用を有し、リン酸エステル（メタ）アクリレートとともに相乗的に成形品に難燃性を付与するためのものである。上記水酸化アルミニウムの含有量は、上記ラジカル重合性樹脂100重量部に対して、100～300重量部であることが好ましい。100重量部未満であると、成形品に十分な難燃性を付与することができないおそれがあり、300重量部を超えると、成形品の可撓性等の基本性能が低下するおそれがある。

【0029】本発明の難燃性成形材料用樹脂組成物には、成形品の強度等の基本性能を向上させるために、水酸化アルミニウム以外の無機充填剤、強化繊維を配合することができる。上記無機充填剤としては特に限定されず、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、金属粉末、カオリンクレイ、タルク、ミルドファイバー、珪砂、珪藻土、結晶性シリカ、熔融シリカ、ガラス粉等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2

種以上を併用してもよい。上記強化繊維としては特に限定されず、例えば、ガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維；ピニロン、フェノール、テフロン、アラミド、ポリエステル等の有機繊維等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記強化繊維の形状としては特に限定されず、例えば、クロス；チョップストランドマット、プリフォームブルマット、コンテニューアンスストランドマット、サーフェーシングマット等のマット状；チョップ状；ロービング状；不織布状等が挙げられる。

【0030】本発明の難燃性成形材料用樹脂組成物には、さらに成形品の難燃性を向上させるために、難燃剤を配合することができる。上記難燃剤としては特に限定されず、例えば、難燃性成形材料用樹脂組成物に通常用いられるもの等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、成形品が燃焼時にダイオキシンによる環境汚染を引き起こさないために、分子中にハロゲン原子を有さない難燃剤が好ましい。上記分子中にハロゲン原子を有さない難燃剤としては特に限定されず、例えば、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、レゾルシンジフェニルホスフェート等のリン酸エステル；ポリリン酸アンモニウム等のリン化合物；メラミン、ベンゾグアナミン、グアニジン等のアミノ化合物；メラミンリン酸塩、リン酸グアニジン等のリン・アミノ複合化合物；ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウム等のホウ酸化合物等が挙げられる。

【0031】本発明の難燃性成形材料用樹脂組成物には、樹脂組成物の分散性や成形性及び成形品の基本性能等の向上のために、その他の樹脂、成形材料用添加剤等を配合することができる。本発明の難燃性成形材料用樹脂組成物には、成形時の硬化速度を高め、製造効率を改善するために、硬化剤を添加することが好ましい。また、硬化性を調節するために、硬化促進剤を添加することもできる。上記硬化剤及び上記硬化促進剤は、あらかじめ難燃性成形材料用樹脂組成物に添加しておいてもよいし、硬化させる際に添加してもよいが、樹脂組成物のポットライフを考慮して添加する時期を設定することが好ましい。

【0032】上記硬化剤としては特に限定されず、例えば、ベンゾイルパーオキシド、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α -ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物；アゾ化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記硬化剤の添加量としては特に限定されないが、難燃性成形材料用樹脂組成物100重量部に対して、0.05～10重量%が好ましい。0.05重量%よりも少ないと、樹脂組成物の硬化速度が遅くなり製造効率に劣るおそれがあり、10重

量%を超えると、樹脂組成物の硬化速度が速くなり過ぎて作業性に劣るおそれがある。

【0033】本発明の難燃性成形材料用樹脂組成物におけるリン酸エステル（メタ）アクリレートは、成形時や経時的に成形品表面にブリードせず、成形品に均一な難燃性を付与することができる。また、本発明の難燃性成形材料用樹脂組成物は、成形品の燃焼時に、水酸化アルミニウムにより結晶水が放出され、熱量を吸収する作用を有するとともに、リン酸エステル（メタ）アクリレートにより樹脂の熱分解段階において表面に酸化リンの被膜が形成され、酸素を遮蔽する作用を有するものである。しかも、水酸化アルミニウムとリン酸エステルとの相互作用が適度であることから、樹脂組成物の粘度が適切となり、成形時の作業性に優れたものとなる。従って、本発明の難燃性成形材料用樹脂組成物は、水酸化アルミニウムとリン酸エステル（メタ）アクリレートとが奏する作用を有効に活用して成形品に十分な難燃性を付与することができるものであるとともに、成形時の作業性が優れたものとなる。

【0034】本発明の難燃性成形材料用樹脂組成物は、車両・機械部品、建材、コンテナ、電子・電気部品、OA機器、精密機械、フィルム、シート、パイプ等の難燃性が要求される用途の成形品の材料として好適に用いることができる。

【0035】本発明の成形品は、本発明の難燃性成形材料用樹脂組成物を成形してなるものである。上記成形は、通常の成形方法及び成形条件により、樹脂組成物を硬化して行うことができる。上記成形品は、十分な難燃性を有し、しかも、難燃性成形材料用樹脂組成物が成形時の作業性に優れたものであることから成形が容易であり、各種の用途に用いることができるものである。上記成形品もまた、本発明の一つである。

【0036】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0037】調製例1

温度計、攪拌機、ガス吹込管、及び、還流冷却管を備えた四つ口フラスコを反応容器として、アラルダイドGY-250（商品名、平均エポキシ当量185のビスフェノール型エポキシ化合物、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）370重量部、メタクリル酸172重量部、ハイドロキノノン0.10重量部、及び、トリエチルアミン2.3部を仕込んだ。次いで、この混合物を空気気流中で攪拌しながら115℃で6.5時間反応して、酸価が4.5mg KOH/g、数平均分子量（Mn）が940であるエポキシメタクリレートを得た。これに更に、スチレン232重量部、モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート48重量部、及び、ジ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホ

スフェート124重量部を配合して、ラジカル重合性樹脂（1）を得た。得られたラジカル重合性樹脂のリン原子の含有量を表1に示した。

【0038】調製例2

調製例1と同様にして、エポキシメタクリレートを得た。これに更に、スチレン232重量部、及び、ジ（2-メタクリロイルオキシエチル）（3-メタクリロイル-2-ヒドロキシロキシプロピル）ホスフェート380重量部を配合して、ラジカル重合性樹脂（2）を得た。得られたラジカル重合性樹脂のリン原子の含有量を表1に示した。

【0039】調製例3

調製例1と同様の反応容器に、アラルダイドGY-250（商品名）370重量部、ハイカーCTBN1300×8（商品名、カルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエン、ビーエフグッドリッチ（BF Goodrich）社製）90重量部、メタクリル酸168重量部、ハイドロキノノン0.10重量部、及び、トリエチルアミン2.3重量部を仕込んだ。次いで、この混合物を空気気流中で攪拌しながら115℃で7.5時間反応して、酸価が6.0mg KOH/g、数平均分子量（Mn）が1560であるエポキシメタクリレートを得た。これに更に、スチレン269重量部、モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート56重量部、及び、ジ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート143重量部を配合して、ラジカル重合性樹脂（3）を得た。得られたラジカル重合性樹脂のリン原子の含有量を表1に示した。

【0040】比較調製例1

調製例1と同様にして、エポキシメタクリレートを得た。これに更に、スチレン232重量部、モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート112重量部、及び、ジ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート17重量部を配合して、比較ラジカル重合性樹脂（1）を得た。得られた比較ラジカル重合性樹脂のリン原子の含有量を表2に示した。

【0041】比較調製例2

調製例1と同様にして、エポキシメタクリレートを得た。これに更に、スチレン232重量部、モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート8.2重量部、及び、ジ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート20.8重量部を配合して、比較ラジカル重合性樹脂（2）を得た。得られた比較ラジカル重合性樹脂のリン原子の含有量を表2に示した。

【0042】実施例

調製例1～3で得られたラジカル重合性樹脂（1）～（3）それぞれ100重量部に、水酸化アルミニウムとしてハイジライトH-321（商品名、昭和電工社製）150重量部を加えて均一に攪拌することにより難燃性成形材料用樹脂組成物（1）～（3）をそれぞれ得た。

得られた難燃性成形材料用樹脂組成物におけるラジカル重合性樹脂と水酸化アルミニウムの配合量、及び、リン酸エステル（メタ）アクリレートの〔（M1）×1＋（M2）×2＋（M3）×3〕の値を表1に示した。得られた難燃性成形材料用樹脂組成物（1）～（3）それぞれ250重量部に、硬化剤としてパーブチルZ（商品名、日本油脂社製）1.0重量部を加えて均一に混合することにより、硬化剤を添加した難燃性成形材料用樹脂組成物（1）～（3）をそれぞれ得た。次いで、3mmのスペーサをはさんだガラス板のケースの中に、硬化剤を添加した難燃性成形材料用樹脂組成物をそれぞれ注入し、熱風循環式乾燥炉中、100℃で30分間硬化させた後、更に175℃で30分間硬化させた。硬化後、室温まで冷却して、ガラス板を除去して成形品（1）～（3）をそれぞれ得た。以下に示す評価方法により、得られた難燃性成形材料用樹脂組成物及び成形品を評価した。その結果を表1に記載した。

【0043】評価方法

		実施例		
		難燃性成形材料用樹脂組成物		
		(1)	(2)	(3)
ラジカル重合性樹脂のリン原子の含有量 (重量%)		2.0	2.2	2.0
難燃性成形材料用樹脂組成物の配合 (重量部)	ラジカル重合性樹脂	100	100	100
	水酸化アルミニウム	150	150	150
〔（M1）×1＋（M2）×2＋（M3）×3〕		1.63	3.00	1.62
難燃性成形材料用樹脂組成物の粘度 (mPa・s)		8500	7000	8800
成形品の難燃性 酸素指数		成形品		
		(1)	(2)	(3)
		45	45	47

【0045】比較例

比較調製例1及び2で得られた比較ラジカル重合性樹脂（1）及び（2）をそれぞれ用いて実施例と同様にし、硬化剤を添加した比較成形材料用樹脂組成物（1）及び（2）をそれぞれ得た。また、調製例1で得られたラジカル重合性樹脂（1）に、水酸化アルミニウムを加えないものを比較成形材料用樹脂組成物（3）として、比較成形材料用樹脂組成物（3）100重量部に、硬化剤としてパーブチルZ（商品名）1.0重量部を加えて均一に混合することにより、硬化剤を添加した比較成形

（1）樹脂組成物の粘度

得られた難燃性成形材料用樹脂組成物を、BROOKFIELD（HELIPATH SPINDLE型）粘度計を用いて、30℃の恒温下で粘度（mPa・s）を測定した。

（2）成形品の難燃性

得られた成形品を、長さ70mm、幅6.5±0.5mmの短冊にカットして難燃性の試験片とした。難燃性の評価方法は、JIS K 7201（1995）「酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法」に準拠して酸素指数で行った。酸素指数とは、難燃性を表す指標であり、所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な混合ガスの容量%で表される最低酸素濃度の数値であり、数値の大きいものが自消性が高く燃えにくく、難燃性が高いといえる。

【0044】

【表1】

材料用樹脂組成物（3）を得た。得られた比較成形材料用樹脂組成物におけるラジカル重合性樹脂と水酸化アルミニウムの配合量、及び、リン酸エステル（メタ）アクリレートの〔（M1）×1＋（M2）×2＋（M3）×3〕の値を表2に示した。次いで、実施例と同様にし、比較成形品（1）～（3）をそれぞれ得て、比較成形材料用樹脂組成物及び比較成形品を評価した。その結果を表2に記載した。

【0046】

【表2】

		比較例		
		比較成形材料用樹脂組成物		
		(1)	(2)	(3)
比較ラジカル重合性樹脂のリン原子の含有量 (重量%)		2.0	0.4	2.0
比較成形材料用 樹脂組成物の配合 (重量部)	比較ラジカル重合性樹脂	100	100	100
	水酸化アルミニウム	150	150	0
$[(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3]$		1.09	1.62	1.63
比較難燃性成形材料用 樹脂組成物の粘度 (mPa・s)		24800	7000	—
比較成形品の難燃性 酸素指数		比較成形品		
		(1)	(2)	(3)
		44	32	30

【0047】表1から明らかなように、実施例において、難燃性成形材料用樹脂組成物(1)～(3)は、適度な粘度であり、成形時において十分な作業性を有していた。一方、表2から明らかなように、比較例において、比較成形材料用樹脂組成物(1)においては、 $[(M1) \times 1 + (M2) \times 2 + (M3) \times 3]$ の値が1.1であるため、著しく高い粘度であり、成形時において作業性が劣っていた。比較成形材料用樹脂組成物(2)においては、比較ラジカル重合性樹脂のリン原子の含有量が0.4重量%と低いため、酸素指数が低い値にあり難燃性が劣っていた。比較成形材料用樹脂組成物

(3)においては、水酸化アルミニウムとリン酸エステルとの相乗作用がないため、酸素指数が低い値にあり難燃性が劣っていた。

【0048】

【発明の効果】本発明の難燃性成形材料用樹脂組成物は、上述の構成よりなるので、十分な難燃性を有し、そのうえ、適度な粘度であり、成形時における作業性が優れたものである。本発明の成形品は、十分な難燃性を有し、しかも、成形が容易なことから各種の用途に用いることができるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BC011 BC071 BC081 BC091
BE041 BF051 BG041 BG051
BG061 BG071 BJ001 CD191
DE146 GL00 GN00 GQ00